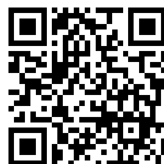
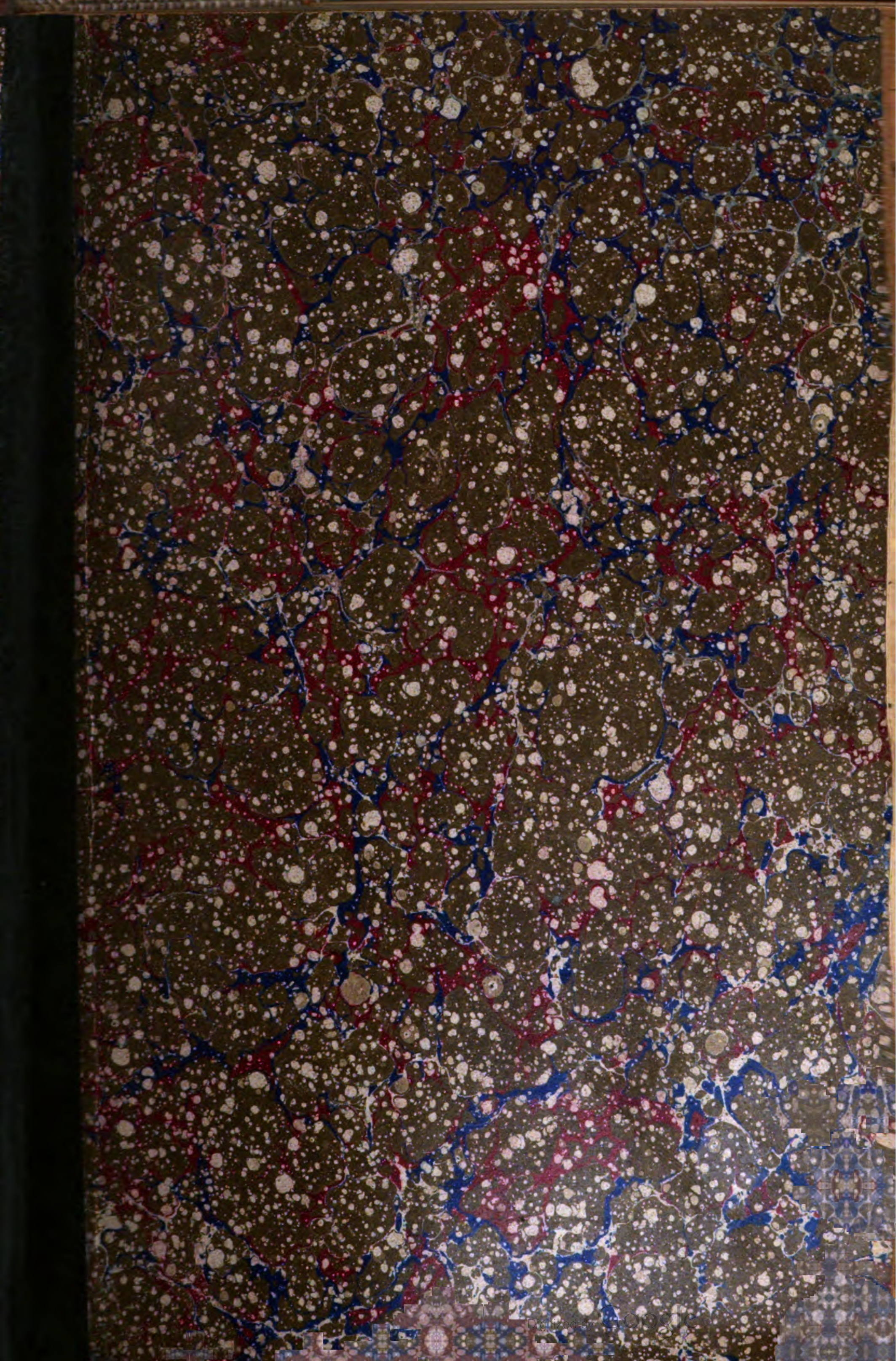




(9)

Beitrag

zur

Kenntnis der Terpene.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

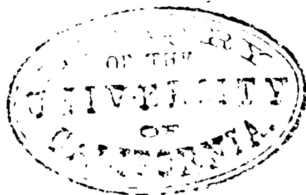
der

Georg-Augusts-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Albert Hesse

aus Iserlohn i. W.



Göttingen 1891.

Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei

(W. Fr. Kästner).

Referent: Herr Prof. Dr. O. Wallach.

Tag der mündlichen Prüfung:

1. Mai 1891.

Meiner lieben Mutter

in dankbarer Liebe gewidmet.

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden im chemischen Laboratorium der Universität Göttingen vom Januar 1890 bis März 1891 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Wallach für seine freundliche Unterstützung, welche derselbe mir bei Anfertigung dieser Arbeit zu Teil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Unter dem Sammelnamen »Terpene« versteht man diejenigen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe von der empirischen Formel $C_{10}H_{16}$, welche den Hauptbestandteil vieler aus Pflanzenteilen gewonnener ätherischer Oele bilden.

Unsere Kenntnis der Chemie derselben ist in ganz besonderer Weise dadurch bereichert worden, dass Wallach auf Grund der Halogen- und Halogenwasserstoff-Additionsprodukte der Terpene zuerst eine wissenschaftliche Systematik derselben begründete. Bis dahin hatte man als Terpene ganz allgemein die den Pflanzen entstammenden, dem Terpentinöl ähnlichen, ätherischen Oele bezeichnet, welche, wie wir jetzt wissen, Gemische verschiedener Kohlenwasserstoffe mit sauerstoffhaltigen Produkten darstellen.

Mit Hülfe ihrer Halogenverbindungen gelang es Wallach die verschiedenen Terpene zu isolieren und den Nachweis zu bringen, dass viele der bis dahin als verschieden betrachteten Terpene identisch seien, und dass die Anzahl der Terpene nicht so gross sei, als man bisher annahm.

Durch Wallachs Untersuchungen wurden als verschieden nur acht isomere Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ erkannt, welche sich auf Grund ihrer Halogenverbindungen in drei Gruppen bringen lassen:

Während die Terpene der ersten Gruppe (Pinen, Camphen) sich mit einem Mol. Halogenwasserstoff zu krystallisierten Verbindungen vereinigen, addieren die der zweiten Gruppe (Limonen, Dipenten, Sylvestren, Ter-

pinolen) zwei Molecüle Halogenwasserstoff resp. vier Atome Brom unter Bildung schön krystallisierender Körper.

Von diesen unterscheidet sich die dritte Gruppe dadurch, dass ihre Glieder (Terpinen und Phellandren) sich durch charakteristische Verbindungen mit salpetriger Säure identificieren lassen.

So war es gelungen mit Hülfe der Halogenverbindungen eine Systematik der Terpene zu schaffen, eine Gruppierung, in welche neue Terpene sich leicht einreihen lassen.

Doch sind bis jetzt zu jener Reihe keine hinzugekommen; manche, von denen man auf Grund ihrer Eigenschaften annehmen konnte, dass sie neu seien, liessen sich mit Hülfe ihrer Halogenverbindungen leicht als Gemische erweisen. So war es z. B. leicht, den von Brühl als »Lauren« bezeichneten Kohlenwasserstoff des Lorbeeröls[1]) als ein Gemisch zu charakterisieren. Wallach zeigte, dass jenes »Terpen« der Hauptmenge nach Pinen sei, dessen als eigenartig angesehenen Eigenschaften sich auf Verunreinigung durch Cineol zurückführen liessen[2]).

Das Gleiche konnte von dem durch Woy[3]) in dem ätherischen Oel der Massoyrinde entdeckten »Massoyen« nachgewiesen werden. Es gelang, aus den richtig fraktionierten Anteilen Tetrabromide darzustellen, deren Schmelzpunkte bewiesen, dass das »Massoyen« jedenfalls ein Gemisch von Limonen und Dipenten war[4]).

Auch die sauerstoffhaltigen Terpenderivate, welche teils neben den eigentlichen Terpenen in den ätherischen Oelen vorkommen, teils aus jenen künstlich dargestellt werden können, bilden charakteristische Halogenverbindungen. Wenn es auch bis jetzt nicht gelang, auch diese in einem

---

1) B. XXI, pag. 145.
2) Ann. Bd. 252, pag. 98.
3) Archiv f. Pharmacie Bd. 228, pag. 22.
4) Ann. 258, pag. 340.

System zu gruppieren, so kann man doch einige derselben mit Hülfe ihrer Halogenverbindungen von ihren Isomeren unterscheiden: das Cineol z. B., der sauerstoffhaltige Bestandteil des Ol. Cinae, bildet eine Brom- und eine Bromwasserstoffverbindung.

Das bei der Darstellung des Pinennitrosochlorids entstehende Pinol [1]) addiert leicht zwei Atome Brom unter Bildung eines prachtvoll krystallisierenden Bromids.

Es mögen diese Angaben genügen, um die Wichtigkeit der Halogenverbindungen der Terpene zur Klassificierung und Wiedererkennung derselben zu beweisen. Doch auch zur Lösung der Frage nach der Konstitution der Terpene bieten ihre Halogenverbindungen nach mehreren Richtungen hin ein geeignetes Material dar.

Durch die oben erwähnte Eigenschaft der Terpene, sich entweder mit einem oder mit zwei Molecülen Halogenwasserstoff additionell zu verbinden, ist bewiesen, dass diese Kohlenwasserstoffe eine resp. zwei doppelte Bindungen im Molecül besitzen müssen.

Bemerkenswerte Resultate, die geeignet sind, Licht über die Isomerieverhältnisse der Terpene zu verbreiten, erzielte Wallach bei seinen Versuchen aus den Halogenwasserstoffverbindungen die Terpene zu regenerieren. Durch Behandlung dieser Verbindungen mit Mitteln, welche geeignet sind, Halogenwasserstoff wieder abzuspalten, müssen Kohlenwasserstoffe regeneriert werden, indem dabei die doppelten Bindungen wieder hergestellt werden. Augenscheinlich kann die Abspaltung des Halogenwasserstoffs in zweierlei Weise stattfinden. Entweder können die angelagerten Halogenwasserstoffmolecüle wieder abgespalten werden, und dadurch der zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff wieder regeneriert werden, oder die Halogenatome treten mit anderen benachbarten Wasserstoffatomen des Molecüls

1) Ann. 259, pag. 249.

aus, und dann müssen durch Verschiebung der doppelten Bindungen im Molecül isomere Kohlenwasserstoffe entstehen.

Die angestellten Versuche haben in der That bewiesen, dass die Abspaltung eine verschiedene sein kann. Während z. B. aus Sylvestrendihydrochlorid mit Anilin Sylvestren regeneriert wird, entsteht bei der Behandlung des Pinenmonochlorhydrats mit Natriumacetat nicht Pinen, sondern das isomere Camphen; desgleichen entsteht aus manchen Limonenverbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff nicht Limonen, sondern Dipenten. Diese Resultate beweisen, dass die Terpene vielfach durch eine verschiedene Stellung der doppelten Bindungen sich unterscheiden.

Waren so die Halogenverbindungen geeignet gewesen, insofern über die Konstitution der Terpene Aufschluss zu geben, dass der Beweis für das Vorhandensein einer oder mehrerer doppelter Bindungen in den Terpenen geliefert worden war, so boten andererseits die Halogenverbindungen ein bequemes Material dar, durch Abbau dieser Verbindungen weitere Beweise für die Konstitution der Terpene zu erbringen.

Es ist klar, dass man durch Anlagerung von Halogenen und nachfolgender Abspaltung von Halogenwasserstoff zu Kohlenwasserstoffen gelangen kann, welche auf 10 Kohlenstoffatome weniger als 16 Wasserstoffatome enthalten. So oft auch schon versucht wurde, auf diesem Wege zu einem den Terpenen zu Grunde liegenden Kern zu gelangen, so ist durch diese Untersuchungen noch nicht der bestimmte Nachweis erbracht worden, dass einer der bekannten Kohlenwasserstoffe in genetischen Beziehungen zu den Terpenen steht. Bei verschiedenen Spaltungsversuchen hat man als Endprodukt Cymol erhalten und man hat daraus den Schluss gezogen, dass einige Terpene hydrierte Cymole seien. Es sei gestattet, einige dieser Versuche hier anzugeben.

Williams[1]) gelangte durch Behandlung des durch Destillation von Kautschuk erhaltenen Kautschins mit Brom und nachfolgender Abspaltung von Bromwasserstoff zu Cymol, welches er an dem Geruch erkannte.

Oppenheim[2]) hat Abbauversuche mit Terpinhydrat vorgenommen. Durch Bromieren desselben erhielt er ein flüssiges Bromid von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_2$, welches mit Anilin gekocht Cymol gab. Dieses wurde durch seinen Geruch und durch Oxydation zu Terephtalsäure nachgewiesen. Ganz ähnlich sind die Resultate, welche Barbier[3]) gleichzeitig erhielt.

Kekulé[4]) hat aus Terpentinöl durch Reduktion mit Jod, und Graebe[5]) aus Cynen (Oleum Cinae) auf anderen Wegen Cymol erhalten.

Diese Versuche könnten dafür sprechen, dass einige Terpene als hydrierte Cymole anzusehen sind. Doch sind diese Versuche nicht eingehend genug angestellt worden, so dass es sehr gewagt sein würde, auf Grund dieser Arbeiten Cymol ohne Weiteres als den den Terpenen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu bezeichnen. Die Abspaltungen sind meistens mit flüssigen Bromiden, deren Zusammensetzung mit Sicherheit nicht zu bestimmen war, vorgenommen worden, andererseits sind auch die Beweise dafür, dass das erhaltene Endprodukt wirklich Cymol war, nicht ausreichend.

Bei dem Abbau der Halogenverbindungen wurde häufig die Beobachtung gemacht, dass es nicht immer gelingt, die Gesammtmenge des additionell aufgenommenen Halogens abzuspalten, dass vielmehr manchmal halogenhaltige Zwischenprodukte entstehen.

1) Jahresbericht d. Chemie 1860, 495.
2) B. V, pag. 94 u. 627.
3) B. V, pag. 215.
4) B. VI, pag. 427.
5) B. VI, pag. 680.

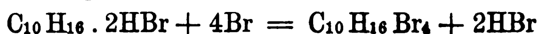
Zu diesen Beobachtungen gehört auch die, dass sich aus Limonentetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ durch Abspaltung von Bromwasserstoff nicht ein Kohlenwasserstoff, sondern ein Monobromterpen bildet. Diese Thatsache liess die Möglichkeit ins Auge fassen, dass die Bildung des Limonentetrabromids kein einfacher Additionsvorgang sei, sondern dass das Brom zuerst substituierend einwirken könne, und dass durch Anlagerung des gebildeten Bromwasserstoffs sich das Tetrabromid bilden könne. Diese Vermutung konnte noch darin ihre Bestätigung finden, dass bei der Darstellung des Tetrabromids das Auftreten von Bromwasserstoff bemerkt wird.

Doch die Versuche, welche Scheidt[1]) angestellt hat, um nach dieser Richtung hin Klarheit zu schaffen, haben wohl den Beweis erbracht, dass die Bildung des Tetrabromids ein Additionsvorgang ist, und dass das Auftreten von Bromwasserstoff bei dieser Reaktion einer nebensächlichen Reaktion zuzuschreiben ist.

Die bisher erwähnten Halogenverbindungen der Terpene waren additionelle. Es lag nahe, die Terpene auch substituierend auf gesättigte Terpenderivate einwirken zu lassen.

Die ersten Versuche nach dieser Richtung sind von Wallach und Scheidt angestellt worden. Wallach und Scheidt studierten zunächst die Einwirkung des Broms auf Dipentendibromhydrat. Die erlangten Resultate hat Scheidt in seiner erwähnten Dissertation niedergelegt. Sie seien hier kurz wiederholt:

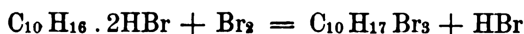
In der Absicht, durch Einwirkung von Brom auf Dipentendibromhydrat zu einem mit dem auf anderem Wege gewonnenen Dipententetrabromid identischen oder isomeren zu gelangen, liess Scheidt, den Verhältnissen der Gleichung:



$$C_{10}H_{16} . 2HBr + 4Br = C_{10}H_{16}Br_4 + 2HBr$$

1) **Inaug.-Dissert. Erlangen 1890.**

gemäss die entsprechenden Mengen beider Produkte auf einander einwirken. Er fand aber, dass die Reaktion nicht verläuft, wie er erwartet hatte, sondern dass sich vielmehr nach der Gleichung:



$$C_{10}H_{16} . 2HBr + Br_2 = C_{10}H_{17}Br_3 + HBr$$

ein Tribromid bildet.

Aus diesem Tribromid stellte Scheidt durch Abspaltung von 3 Molecülen Bromwasserstoff einen Kohlenwasserstoff dar, der die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ des Cymols zeigte, der sich von diesem aber durch ein charakteristisches Tetrabromid (Schmp. 154°) unterschied.

Es lag nun nahe, den gleichen Versuch, wie er mit den Bromverbindungen gemacht worden war, auch mit den entsprechenden Chlorverbindungen anzustellen.

Es ist ganz bemerkenswert, dass durch die Einwirkung des Chlors auf die freien Terpene ganz andere Produkte entstehen, wie bei Behandlung der Terpene mit Brom. Die Versuche, den Tetrabromiden analoge krystallisierte Chloradditionsprodukte darzustellen, sind, so oft sie auch angestellt wurden, nicht gelungen. Die Einwirkung des Chlors auf die freien Terpene ist vielleicht eine zu energische, als dass sich charakteristische Additionsprodukte bilden können, oder das Chlor wirkt sogleich substituierend auf die entstehenden Verbindungen ein. Die Versuche ergaben als Resultat der Einwirkung nur zähflüssige Massen, deren Untersuchung nicht weitergeführt worden ist.

Da nun die Einwirkung des Chlors auf gesättigte Verbindungen voraussichtlich nicht so energisch war, so versprachen diese Versuche ein besseres Resultat. Es war zu erwarten, dass in diesem Falle das Chlor ganz ähnlich wirken würde, wie Brom, dass also durch Einwirkung von Chlor auf Dipentendichlorhydrat ein Trichlorid entstehen würde.

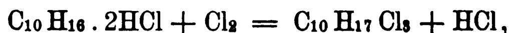
Nachdem durch Scheidts Versuche festgestellt war, dass bei dieser Reaktion sich wirklich krystallinische Pro-

dukte bildeten, welche sich vom Ausgangsmaterial unterschieden, deren Schmelzpunkte aber anzeigten, dass Gemische vorlagen, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor O. Wallach die Fortführung dieser Arbeit.

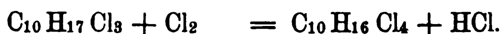
Es war zunächst zu konstatieren, welche Produkte sich bei dieser Reaktion bilden und unter welchen Bedingungen dieselben entstehen.

Als Resultat der Untersuchung ergab sich, dass sich wirklich ein dem erwähnten Tribromid analoges Trichlorid bildet, dass die Einwirkung des Chlors aber noch weitergeht, indem sich ein schön krystallisierendes Tetrachlorid bildet. Letzteres Produkt, welches darzustellen lange vergeblich versucht wurde, entspricht in seiner Zusammensetzung dem Dipententetrabromid. Es hat die Formel $C_{10}H_{16}Cl_4$.

Die Reaktion verläuft so, dass sich zunächst das Trichlorid ($C_{10}H_{17}Cl_3$) bildet, welches durch weitere Einwirkung des Chlors in das Tetrachlorid übergeht. Ich habe durch besonders zu diesem Zwecke angestellte Versuche bewiesen, dass sich das Trichlorid durch Einwirkung des Chlors in das Tetrachlorid überführen lässt. Die Reaktion verläuft also nach den Gleichungen:



$$C_{10}H_{16} . 2HCl + Cl_2 = C_{10}H_{17}Cl_3 + HCl,$$



$$C_{10}H_{17}Cl_3 + Cl_2 = C_{10}H_{16}Cl_4 + HCl.$$

Nachdem die Reaktionsbedingungen festgestellt waren, ging ich dazu über, aus dem dargestellten Trichlorid Salzsäure abzuspalten, in der Erwartung, einen gleichen oder isomeren Kohlenwasserstoff zu erhalten, wie er aus dem Tribromid dargestellt worden war.

Meine Versuche ergaben jedoch ein anderes Resultat. Es entstand nicht der erwartete Kohlenwasserstoff, wenigstens nur in sehr geringer Menge, sondern der Hauptmenge nach chlorhaltige Produkte, aus denen es nicht gelang, das Chlor vollständig abzuspalten. Die Spaltungsversuche ergaben, dass sich aus dem Trichlorid mit Natriumalkoholat und mit Natriumacetat glatt nur ein Molecül Salz-

säure abspalten lässt, so dass das entstandene Spaltungsprodukt in seinem Molecül auf 10 Kohlenstoffatome zwei Chloratome enthalten muss.

Durch die Analysen des Spaltungsproduktes war nicht festzustellen, welche Formel demselben zuzuschreiben ist. Dass wirklich das vorliegende Produkt durch Abspaltung von Salzsäure entstanden war, wurde dadurch bewiesen, dass das Spaltungsprodukt durch Anlagerung von Salzsäure wieder in das Trichlorid zurückverwandelt werden konnte.

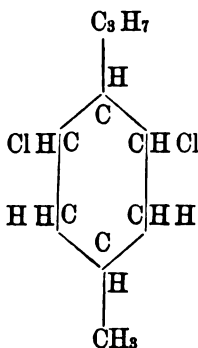
Aus gewissen Gründen, welche sich aus der Darlegung im speciellen Teil ergeben, glaubte ich annehmen zu dürfen, dass die Wirkung des Natriumalkoholats wesentlich eine reducierende gewesen sei, dass durch dieses Spaltungsmittel Chlor eliminiert worden sei. Die von mir angestellten Versuche lassen noch kein definitives Urteil darüber zu, wie die Einwirkung des Natriumalkoholats auf das Trichlorid gewesen ist. Doch ist es sicher, dass das Spaltungsprodukt, welches ich aus dem Trichlorid mit Natriumalkoholat erhielt, resp. dessen Derivate sich von dem unterscheidet, welches ich mit Natriumacetat erhielt. (Weiteres cf. pag. 37 und 38.) Letzteres habe ich genauer untersucht und für dieses gelten im wesentlichen die folgenden Bemerkungen.

Die Zusammensetzung des erhaltenen Spaltungsproduktes liess sich dadurch feststellen, dass es gelang, feste Derivate desselben darzustellen und zu analysieren. Es gelingt, die durch Abspaltung von einem Mol. Salzsäure entstandene doppelte Bindung durch die Addition von Nitrosylchlorid zu lösen. Das entstandene Produkt liefert mit Basen Nitrolaminbasen, deren Analysen beweisen, dass dem Spaltungsprodukt die Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$ zukommt. Das Gleiche wurde durch die Analyse eines durch die Addition von 2 Atomen Brom erhaltenen Bromids bewiesen, welchem die Formel $C_{10}H_{16}Cl_2Br_2$ zukommt, welches also ein gemischtes Brom-Chloradditionsprodukt des Dipentens darstellt.

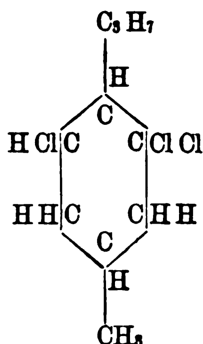
Die Zusammensetzung des so erhaltenen Spaltungsproduktes lässt einen Schluss darauf ziehen, wie das Chlor auf Dipentendichlorhydrat eingewirkt hat:

Zur Erklärung der Thatsache, dass aus dem Trichlorid wesentlich nur ein Mol. Salzsäure abgespalten werden kann, muss man annehmen, dass entweder gerade das substituierende Chloratom mit einem benachbarten Wasserstoffatom als Salzsäure ausgetreten ist, oder das eintretende Chloratom muss zu den beiden angelagerten Salzsäuremolecülen eine solche Stellung einnehmen, dass nur das eine dieser beiden Molecüle Salzsäure glatt abgespalten werden kann.

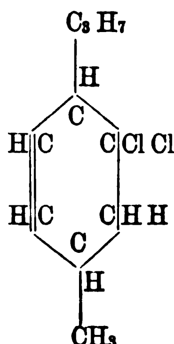
Die erste Annahme ist unwahrscheinlich, da nicht einzusehen ist, weshalb in diesem Falle nicht auch die beiden angelagerten Salzsäuremolecüle abgespalten werden sollten, welche doch verhältnismässig lose gebunden sind. Es bleibt also nur der zweite Fall. Dieser wird erklärlich, wenn ich folgende Voraussetzung über die Stellung des eintretenden Chloratoms mache. Das Dipentendichlorhydrat hat vielleicht die Konstitution:



Ist das der Fall und nehme ich nun an, dass das eintretende Chloratom gerade das Wasserstoffatom eines der beiden Kohlenstoffatome ersetzt, welche schon ein Chloratom gebunden halten, dass also dem Trichlorid etwa die Konstitution:

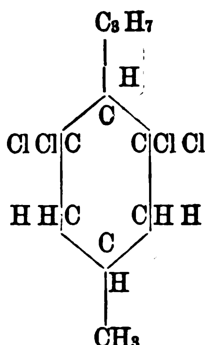


zukommt, dann ist es erklärlich, dass nur ein Molecül Salzsäure abgespalten wird. Das entstandene Spaltungsprodukt erhält dann die Formel:



mit einer doppelten Bindung im Molecül, welche dann durch Addition von Nitrosylchlorid oder zwei Atomen Brom gelöst werden kann. Das erhaltene Bromid ist in seiner äusseren Beschaffenheit dem Dipententetrabromid ganz ähnlich. Es ist also anzunehmen, dass das erhaltene Spaltungsprodukt $C_{10}H_{16}Cl_2$ als Dipentendichlorid anzusehen ist.

Wenn man nun annimmt, dass das zweite der eintretenden Chloratome eine der Stellung des ersteren entsprechende einnimmt, dass dem entstehenden Tetrachlorid also die Formulierung:



zukommt, dann muss bei diesem Produkt eine Salzsäureabspaltung sehr schwierig sein. Das zeigen in der That die Versuche. Anilin wirkt z. B. bei Wasserbadtemperatur nicht auf das Tetrachlorid ein. Es müssen über die Konstitution des Tetrachlorids weitere Versuche erst Aufschluss geben.

Ich gehe jetzt dazu über, meine Versuche im Einzelnen zu beschreiben. Zum Verständnis der dabei vorkommenden Bezeichnungen bemerke ich folgendes:

Das aus Dipentendichlorhydrat ($C_{10}H_{16}.2HCl$) durch Eintritt eines Atoms Chlor entstehende Produkt $C_{10}H_{17}Cl_3$ (Schmp. 87°) soll vorläufig Trichlorid, das zweite den Tetrabromiden entsprechende Produkt $C_{10}H_{16}Cl_4$ (Schmp. 108°) soll Tetrachlorid genannt werden.

Das Spaltungsprodukt $C_{10}H_{16}Cl_2$ wird obiger Darlegung gemäss Dipentendichlorid genannt.

Zur Uebersicht gebe ich folgende kurze Disposition:

I. Einwirkung von Chlor auf Dipentendichlorhydrat.

a. Darstellung des Trichlorids $C_{10}H_{17}Cl_3$.

b. Darstellung des Tetrachlorids $C_{10}H_{16}Cl_4$.

c. Ueberführung des Trichlorids in das Tetrachlorid.

II. Spaltungsversuche mit dem Trichlorid.

a. Mit Natriumalkoholat.

1. Darstellung und Analysen des Spaltungsproduktes.

2. Verhalten desselben gegen salpetrige Säure.
3. Zersetzung bei der Destillation.

b. Mit Natriumacetat.

1. Darstellung des Spaltungsproduktes.
2. Derivate desselben.
   α. Dipentendichloridnitrosylchlorid. Umsetzung desselben mit 1) Anilin und 2) Piperidin.
   β. Dipentendichloriddibromid.

I.

Einwirkung von Chlor auf $C_{10}H_{16}.2HCl$.

a. Trichlorid $C_{10}H_{17}Cl_3$.

Schmp. 87°.

Es würde zu weit führen, wenn ich hier in allen Einzelheiten angeben wollte, wie ich zur Darstellung dieses Körpers gelangte, noch viel weniger ist es möglich, die zahlreichen Versuche einzeln zu beschreiben, welche ich anstellte, um die günstigsten Reaktionsbedingungen zu erhalten. Diese Versuche bestanden hauptsächlich darin, dass sowohl Qualität und Quantität des Lösungsmittels, als auch die Dauer der Einwirkung des Chlors in der verschiedensten Weise variiert wurden.

Ich beschränke mich darauf, hier die Methode anzugeben, nach welcher ich das Trichlorid in grösseren Mengen dargestellt habe.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich Dipentendichlorhydrat $C_{10}H_{16}.2HCl$.

Dieses stellte ich nach der Vorschrift von Wallach [1]) in der Weise dar, dass ich über eine Lösung von Oleum cort. Aurant. in dem gleichen Volumen Eisessig feuchtes

---

1) Ann. 239, pag. 12.

Salzsäuregas leitete unter guter Kühlung der Gefässe. Nach ca. sechsstündigem Ueberleiten ist die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Dieselbe wird dann auf Eiswasser gegossen und das Gefäss in Eis verpackt einen Tag stehen gelassen. Es erstarren dann auch die etwa gebildeten öligen Massen zum grössten Teile [1]). Nach dem Absaugen und Abpressen auf Thontellern ist das Dipentendichlorhydrat genügend rein zur weiteren Verarbeitung.

Zur Darstellung des Trichlorids verfuhr ich dann folgendermassen.

Im Freien möglichst bei direktem Sonnenlicht leitete ich gut getrocknetes Chlorgas (aus Braunstein und Salzsäure entwickelt) in eine Lösung von je 10 gr. Dipentendichlorhydrat in 30 gr. Schwefelkohlenstoff, welche sich in einem langen, schmalen Cylinder befand, ein. Das Chlor wird anfangs von der Lösung absorbiert unter Trübung der Flüssigkeit. Nach einiger Zeit (etwa 5 Minuten) beginnt eine äusserst stürmische Salzsäureentwickelung, wobei das Gefäss sich ziemlich stark erwärmt. Wenn die Entwickelung der Salzsäure langsamer wird, wird die Flüssigkeit wieder klar und nimmt eine schwach grüne Färbung an. .Man leitet dann noch solange ein, bis die Farbe der Lösung in gelb umschlägt.

Die Dauer des Einleitens ist sehr verschieden, da die Witterungsverhältnisse von bedeutendem Einfluss auf die Reaktion sind. Am günstigsten ist ein mässiges Frühlingswetter mit direktem Sonnenlicht. Unter diesen Umständen betrug die Dauer des Einleitens gewöhnlich 30—40 Minuten. Das Einleiten darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst besonders bei warmem Wetter viel ölige Produkte entstehen. Die Ausbeute an festem Material

---

1) Man darf das Dichlorhydrat nicht zu lange in dem Wasser stehen lassen. Nach monatelangem Stehen des Produktes mit Wasser fanden sich in der Masse schön ausgebildete Krystalle, welche sich als Terpinhydrat erwiesen.

ist am günstigsten, wenn man dafür Sorge trägt, dass noch etwas unverändertes Dichlorhydrat sich in der Lösung befindet. Es ist dieses dann der Fall, wenn die Farbe der Lösung anfängt gelb zu werden.

Wenn kein direktes Sonnenlicht vorhanden ist, so ist es ratsam, zur Beschleunigung der Reaktion etwas Aluminiumchlorid hinzuzufügen.

Im Winter ist die Einwirkung bedeutend schwächer. Bei grosser Kälte erhielt ich oft nach viertelstündigem Einleiten keine Reaktion. Es muss im Winter ein mässig starker Chlorstrom $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden in die Lösung eingeleitet werden. Doch geht bei dieser langen Dauer die Reaktion teilweise bis zur Bildung des Tetrachlorids (cf. unten) weiter. Im Sommer muss das Chlor sehr langsam eingeleitet werden. Zuweilen genügt dann ein Einleiten von ca. 20 Minuten. Eine genauere Angabe lässt sich nicht geben, da die Dauer der Reaktion von der Temperatur abhängig ist.

Das Reaktionsprodukt stellt eine schwach gelb gefärbte, nach Chlorschwefel riechende Flüssigkeit dar. Dieselbe wird zur Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs und und anderer flüchtiger Produkte in einen Abzug gestellt. Dabei verdickt sich die Masse zu einem milchigen Brei, welcher in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt.

Die oft (besonders bei wärmerer Temperatur) sich bildenden öligen Produkte enthalten noch viel festes Material gelöst. Dasselbe lässt sich aus den öligen Massen durch Ausfrieren und Absaugen gewinnen.

Zur Reinigung wird das in der Kältemischung erstarrte Produkt in warmen, absoluten Alkohol eingetragen, die Lösung im Heissfilter filtriert und erkalten gelassen.

Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich seidenglänzende Blättchen aus, welche das ganze Gefäss anfüllen. Das entstandene Produkt ist durch mehr oder weniger grosse Mengen unveränderten Dichlorhydrats verunreinigt, von welchem es wegen der Aehnlichkeit der

Löslichkeit nur schwer gereinigt werden kann. Wenn die verunreinigende Menge nicht zu gross ist, so gelingt es, nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol das Trichlorid rein zu erhalten. Die abgesaugte Lösung enthält neben dem Dipentendichlorhydrat noch viel Trichlorid.

Bei grösseren Beimischungen des Dipentendichlorhydrats ist es empfehlenswert, zur Vermeidung des allzuhäufigen Umkrystallisierens folgendes Verfahren einzuschlagen:

Das einmal umkrystallisierte und auf Thontellern gut getrocknete Produkt wird im Vacuum aus einem Kolben mit erweiterter Vorlage destilliert. Es lassen sich leicht zwei Destillate auffangen, welche in der Vorlage erstarren. Das erste, welche bei 10 mm Druck bis zu 130—135° innerer Temperatur übergeht, besteht zum grössten Teil aus Dipentendichlorhydrat. Das zweite, welches bei 145—150° destilliert, ist ziemlich reines Trichlorid, welches durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisieren aus Essigäther völlig rein ist. Aus den höher siedenden Anteilen lässt sich oft Tetrachlorid isolieren (siehe unten). Auch aus dem ersten Destillat lässt sich noch Trichlorid gewinnen.

Aus später zu erwähnenden Gründen kam ich zu der Vermutung, dass das vorliegende bei 87° schmelzende Produkt kein einheitlicher Körper sei, sondern ein Gemisch von Tetrachlorid mit Dipentendichlorhydrat darstelle. Doch ergaben häufige Umkrystallisationen aus den verschiedensten Lösungsmitteln keine Aenderung des Schmelzpunktes. Das reine Produkt wurde dann der Destillation im Vacuum unterworfen, Bei 160—165° äusserer Temperatur (10 mm Druck) stieg das innere Thermometer schnell auf 147°, bei welchem Punkte es verharrte, bis die ganze Masse destillirt war. Zur Kontrolle wurde reines Dipentendichlorhydrat unter denselben Bedingungen destilliert. Dasselbe siedet bei 118—120° (10 mm Druck).

So war durch die Konstanz des Schmelz- und Siede-

punktes bewiesen, dass ein einheitlicher Körper in dem bei 87° schmelzenden Produkte vorlag. Bestätigt wurde dasselbe noch dadurch, dass ich sowohl bei der Destillation mit Wasserdampf, als auch durch Anlagerung von Salzsäure an Spaltungsprodukten des Trichlorids (siehe unten) immer dasselbe Trichlorid mit dem charakteristischen Schmelzpunkt 87° erhielt.

Das Trichlorid ist ein in weissen, seidenglänzenden Blättchen krystallisierendes Produkt, welches in warmem Alkohol und Essigäther, in Aether, Schwefelkohlenstoff gut löslich ist.

Analysen:

1. 0,1487 gr. Substanz gaben 0,1003 gr. H_2O und 0,2686 gr. CO_2.
2. 0,1450 gr. Substanz gaben 0,0924 gr. H_2O und 0,2594 gr. CO_2.
3. 0,1253 gr. Substanz gaben 0,2243 gr. AgCl.
4. 0,1179 gr. Substanz gaben 0,2109 gr. AgCl.
5. 0,1539 gr. Substanz gaben 0,2726 gr. AgCl.

Uebersicht.

Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl_3$	Gefunden				
	1	2	3	4	5
C = 49,28	49,26	48,83	—	—	—
H = 6,98	7,49	7,08	—	—	—
Cl = 43,74	—	—	44,26	44,25	43,81

Die Verbrennungen wurden nach dem Verfahren von Glaser im Sauerstoffstrom mit Bleichromat, die Chlorbestimmungen nach Carius gemacht.

b. Tetrachlorid $C_{10}H_{16}Cl_4$.

Schmp. 108°.

Durch die vorher beschriebene Darstellung des Trichlorids ist bewiesen, dass die Einwirkung von Chlor auf Dipentendichlorhydrat ganz analog verlaufen kann, wie die des Broms auf Dipentendibromhydrat. Doch schon bei den ersten Versuchen erhielt ich bei längerer Einwirkung des Chlors in freilich geringerer Menge schön krystallisierte Produkte, die einen ganz anderen Habitus wie die Blättchen des Trichlorids zeigten. Es ist dieses das dem Dipententetrabromid analog zusammengesetzte Tetrachlorid $C_{10}H_{16}Cl_4$.

Die Darstellung dieses Tetrachlorids ist wegen der langen Dauer des Einleitens des Chlors und wegen der störenden Nebenprodukte bedeutend lästiger, als die des Trichlorids. Auch ist die Ausbeute eine sehr viel geringere als bei jenem Produkte. Wegen der langen Dauer ist besonders im Sommer ein äusserst langsames Einleiten des Chlors Notwendigkeit. Oftmals bestand die ganze Ausbeute im Sommer nur aus öligen Massen.

Im Sommer erhielt ich das Produkt bei zwei- bis dreistündigem Einleiten des Chlors in die oben beschriebene Lösung. Im Winter muss das Einleiten sechs bis sieben Stunden fortgesetzt werden, bis die Gasentwickelung langsam wird resp. ganz aufhört.

Man erhält dann eine bräunliche, stark nach Chlorschwefel riechende Flüssigkeit, welche im direkten Sonnenlicht noch reichlich Salzsäure entwickelt.

Das Reaktionsprodukt wird dann in einem Kolben mit erweiterter Vorlage im Vacuum zuerst auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und andere Produkte destillieren.

Bei der weiteren Behandlung ergaben sich Schwierigkeiten, da ein starkes Stossen der Flässigkeit die De-

stillation verhinderte. Es ist dann angebracht, die Masse ca. 1 Stunde bei 100—120° zu erwärmen. Nach dieser Zeit sind die störenden Nebenprodukte ziemlich entfernt und die Destillation geht glatt vor sich. Zwischen 180—190° äusserer und ca. 160—165° innerer Temperatur destilliert dann der Rückstand über. Zuweilen erstarrt das Destillationsprodukt sogleich in der Vorlage, wenn nicht, so genügt ein längeres Stehen in einer Kältemischung, um aus den öligen Massen feste Krystalle ausscheiden zu lassen.

Die Krystalle werden dann von der Mutterlauge, aus welcher sich bei längerem Stehen in der Kältemischung noch weitere Krystalle ausscheiden, abgesaugt und nach dem Abpressen auf Thontellern aus Eisessig und dann aus Essigäther umkrystallisiert. Aus letzterem Mittel erhält man das Produkt in prachtvoll ausgebildeten Krystallen.

Ist das Tetrachlorid etwa noch mit grösseren Mengen Trichlorid verunreinigt, so dient Petroläther mit gutem Erfolg zur Trennung beider. Man löst dann das Gemisch in der sechsfachen Menge warmen Petroläthers. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigen dann nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther das charakteristische Aussehen des Tetrachlorids.

Vermittelst dieser Trennungsmethode war es mir möglich, häufig Tetrachlorid bei der Darstellung des Trichlorids nachzuweisen. Bei den Produkten, welche dann bei der Destillation im Vacuum über 155° übergehen, waren auf diese Weise reichliche Mengen Tetrachlorid nachzuweisen, ein Beweis, dass die Reaktion nach beiden Seiten hin verlaufen kann. Das Tetrachlorid ist ein in prachtvoll ausgebildeten Individuen krystallisierender Körper.

Das Tetrachlorid ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigäther und anderen Lösungsmitteln.

Die Darstellung des so erhaltenen Tetrachlorids ist besonders interessant und wichtig, da es, wie in der Ein-

leitung auseinandergesetzt wurde, bis jetzt immer fehlgeschlagen war, durch direkte Einwirkung von Chlor auf Terpene krystallisierte Tetrachloride zu erhalten. Diese Versuche sind im Laboratorium Wallachs häufig ausgeführt worden, entgegen den Behauptungen Woys, welcher angiebt, dass vor ihm derartige Versuche überhaupt noch nicht angestellt seien [1]).

Analysen.

1. 0,2086 gr. Substanz gaben 0,1198 gr. H_2O und 0,3292 gr. CO_2.
2. 0,2206 gr. Substanz gaben 0,1222 gr. H_2O und 0,3501 gr. CO_2.
3. 0,3318 gr. Substanz gaben 0,1738 gr. H_2O und 0,5226 gr. CO_2.
4. 0,1564 gr. Substanz gaben 0,3234 gr. AgCl.
5. 0,1658 gr. Substanz gaben 0,3423 gr. AgCl.

Uebersicht.

Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl_4$	Gefunden				
	1	2	3	4	5
C = 43,16	43,04	43,28	42,95	—	—
H = 5,77	6,38	6,15	5,82	—	—
Cl = 51,07	—	—	—	51,15	51,07

Die Analysen wurden nach dem Verfahren von Kopfer [2]), die Chlorbestimmungen nach Carius ausgeführt.

1) Archiv f. Pharmacie 228, pag. 27.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie Bd. 17, pag. 1.

c. Ueberführung des Trichlorids in das Tetrachlorid

Der oben erwähnte Umstand, dass das Trichlorid und das Tetrachlorid sich neben einander bilden können, liess die Erwartung hegen, dass das Trichlorid nur ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Tetrachlorids sei, dass also eine Ueberführung des Ersteren in das Letztere durch weitere Einwirkung des Chlors möglich sein müsse.

Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung:

In die Lösung von 10 gr. reinen Trichlorids in 30 gr. Schwefelkohlenstoff wurde bei mässiger Temperatur im direkten Sonnenlicht ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Alsbald begann auch hier eine lebhafte Salzsäureentwickelung, die aber bei weitem nicht so heftig war, als die bei der Einwirkung des Chlors auf das Dipentendichlorhydrats, ein Beweis, dass die Einführung des zweiten Chloratoms viel weniger leicht und mit weniger Energie vor sich geht, als die des ersten. Nach beendigter Reaktion (nach etwa 40 Minuten) wurde ein Teil zur Verdunstung des Lösungsmittels in einen Abzug gestellt und dann der Rückstand in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, der andere Teil im Vacuum destilliert. Beide Male erhielt ich nach dem vorher angegeben Verfahren feste, krystallinische Produkte, welche nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther und dann aus Essigäther das charakteristische Aussehen und den Schmelzpunkt (108°) des Tetrachlorids zeigten.

Dass das vorliegende Produkt wirklich Tetrachlorid war, wurde durch eine Chlorbestimmung nach Carius bewiesen:

0,1156 gr. Substanz gaben 0,2416 gr. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 51,07	51,68 %.

Denselben Versuch wiederholte ich noch mehrere Male mit gleichem Erfolge.

Das Auftreten der unangenehm riechenden Produkte, welche durch die Einwirkung des Chlors auf das benutzte Lösungsmittel (Schwefelkohlenstoff) entstanden, veranlassten mich, einige Versuche anzustellen, in anderen Lösungsmitteln zu chlorieren. Zur Anwendung gelangten Eisessig und Chloroform.

Bei beiden Mitteln erhielt ich nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes im Vacuum nur ölige Produkte, welche auch nach längerem Stehen in einer Kältemischung keine Neigung zur Krystallisation zeigten.

Ich wandte daher bei meinen späteren Versuchen wieder Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel an.

II.

Spaltungsversuche mit dem Trichlorid.

In der Einleitung habe ich einige Versuche angeführt, welche in der Absicht unternommen waren, durch Abbau der Halogenverbindungen zur Lösung der Frage nach der Konstitution der Terpene beizutragen. Als Resultat hatten diese Versuche meistens kleine Mengen Cymol ergeben.

Ein abweichendes Resultat erhielt Scheidt durch Abbau des Tribromids.

Aus diesem hatte sich durch Abspaltung von Bromwasserstoff ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ gebildet, der aber kein Cymol war.

Es war anzunehmen, dass das auf ganz analogem Wege gebildete Trichlorid ebenfalls glatt durch Abspaltung von 3 Mol. Chlorwasserstoff denselben Kohlenwasserstoff liefern würde, nach der Gleichung:



$$C_{10}H_{17}Cl_3 = C_{10}H_{14} + 3HCl.$$

Als Salzsäure entziehende Mittel werden alkoholisches Kali resp. Natriumalkoholat, Natriumacetat und Anilin angewandt. Ich wandte zunächst Natriumalkoholat an.

Durch die später zu beschreibende Zersetzung des Spaltungsproduktes, bei welcher anscheinend Dipenten auftrat, wurde ich zu der Vermutung veranlasst, dass dieses Spaltungsmittel nicht Salzsäure, sondern Chlor abgespalten habe, wie eine solche Wirkung schon a. a. O. beobachtet worden ist.

Es hätte sich dann bei dieser Operation durch Abspaltung von 2 Atomen Chlor Dipentenmonochlorhydrat $C_{10}H_{16}.HCl$ bilden können, welches seinerseits wohl in Dipenten und Salzsäure hätte zerfallen können. Doch hat sich bei späterer Wiederholung herausgestellt, dass im wesentlichen Salzsäure hierbei abgespalten wird, so dass das Auftreten von Dipenten vorläufig unerklärlich bleibt.

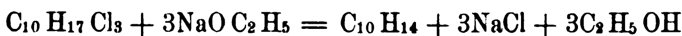
Diese Zersetzungserscheinungen gaben Veranlassung, mit einem anderen Mittel die Salzsäureabspaltung vorzunehmen und zwar mit Natriumacetat. Dieses liefert das in der Einleitung erwähnte Spaltungsprodukt glatter.

Ich werde diese beiden Spaltungsversuche und die dabei erhaltenen Resultate einzeln beschreiben.

a. Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Trichlorid.

1. Darstellung des Spaltungsproduktes $C_{10}H_{16}Cl_2$.

In der Absicht, die ganze Menge der im Trichlorid enthaltenen Chlors als Salzsäure abzuspalten, wurden den Verhältnissen der Gleichung:



$$C_{10}H_{17}Cl_3 + 3NaOC_2H_5 = C_{10}H_{14} + 3NaCl + 3C_2H_5OH$$

gemäss 20 gr Trichlorid mit der entsprechenden Menge Natriumalkoholat (kleiner Ueberschuss über die berechnete Menge) auf dem Wasserbade gekocht. Nach etwa einer Stunde begann die Ausscheidung von NaCl. Es wurde noch so lange gekocht, bis aus der erkalteten Lösung sich kein unverändertes Trichlorid ausschied.

Das gebildete Produkt wurde dann mit Wasserdampf destilliert. In der Vorlage befand sich ein Oel, welcher schwerer war als Wasser. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether nach dem Trocknen mit Chlorcalcium auf dem Wasserbade abdestilliert, darauf der Rückstand im Vacuum fraktioniert. Nach einem geringen Verlauf ging fast die ganze Menge gegen 120° (12 mm Druck) über.

Da das Destillat noch Chlor enthielt, so wurde dasselbe nochmals längere Zeit mit Natriumalkoholat gekocht und auf gleiche Weise wie vorher behandelt. Doch auch diesmal entstand der erwartete Kohlenwasserstoff nicht, sondern ein chlorhaltiges Produkt.

Um von diesem Produkt nun eine grössere Menge zu erhalten, wurden 100 gr Trichlorid in Portionen zu je 20 gr mit Natriumalkoholat 6 bis 7 Stunde gekocht. Das erlangte Produkt wurde wie oben behandelt. Bei der Destillation im Vacuum (12 mm) erhielt ich folgende Fraktionen:

	äussere	innere Temperatur
I.	bis 120°	70— 90°
II.	135—145°	122—126°
III.	145—160°	bis 140°.

Die erste und dritte Fraktion waren sehr klein, die grösste (die zweite) wurde nochmals fraktionirt. Hierbei erhielt ich bei 12 mm Druck folgende Fraktionen:

	äussere	innere Temperatur
I.	bis 130°	105°
II.	138—141°	122—124°
III.	140—145°	124—128°.

Die zweite Fraktion war wieder die Hauptmenge. Dieselbe destillierte ziemlich konstant innerhalb 2 Grad.

Diese Fraktion stellte ein klares, schwach gelblich gefärbtes, angenehm riechendes Oel dar.

Analysen.

1. 0,2112 gr. Substanz gaben 0,1880 gr. H_2O und 0,5469 gr. CO_2.

2. 0,1210 gr. Substanz gaben 0,1058 gr. H_2O und 0,3034 gr. CO_2.

3. 0,1763 gr. Substanz gaben 0,1534 gr. H_2O und 0,4506 gr. CO_2.

4. 0,2788 gr. Substanz gaben 0,1721 gr. AgCl.

5. 0,2373 gr. Substanz gaben 0,1414 gr. Ag Cl.
6. 0,1315 gr. Substanz gaben 0,0873 gr. Ag Cl.

Uebersicht.

	1	2	3	4	5	6
C	70,62	69,59	69,72	—	—	—
H	9,88	9,71	9,66	—	—	—
Cl	—	—	—	15,09	14,61	15,23

Die Verbrennungen wurden nach dem Verfahren von Glaser, die Chlorbestimmungen durch Glühen mit Kalk gemacht.

Die angegebenen Resultate der Analyse könnten dafür sprechen, dass in dem vorliegenden Spaltungsprodukte ein Monochlorterpen vorliegen müsse, wenn auch die Analysen weder mit der dann zu erwartenden Formel $C_{10}H_{15}Cl$ (das Produkt wäre dann durch Abspaltung von 2 Molecülen HCl enstanden) noch mit der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ (noch obiger Darlegung eventuell durch Abspaltung von 2 Atomen Chlor entstanden) übereinstimmen. Für ersteres Produkt wären die berechneten Prozentzahlen:

C = 70,58 % H = 8,83 % Cl = 20,58 %,

für das zweite Produkt:

C = 69,76 % H = 9,89 % Cl = 20,35 %.

Es wäre ja möglich, dass durch die Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Trichlorid zum Teil esterartige Verbindungen entstanden wären, welche von dem chlorhaltigen Produkt sich durch fraktionierte Destillation sich nicht trennen liessen.

Eine später, nach Erlangung der im folgenden Abschnitt zu beschreibenden Spaltungsversuche mit Natriumacetat erhaltenen Resultate, angestellte kurze Wiederholung

dieses Versuches schien diese Vermutung zu bestätigen, dass ein Monochlorterpen vorliege. Die Siedepunkte des erlangten Produktes stimmten mit den vorher angegebenen ziemlich überein, die Chlorbestimmung gab folgendes Resultat:

0,2138 gr Subst. gaben 0,1984 gr. AgCl = 19,67 % Cl.

Trotz dieser besseren Uebereinstimmung des Chlorgehaltes mit der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ oder $C_{10}H_{15}Cl$, ergaben die Analysen des aus diesem Produkte dargestellten Nitrolpiperidids (cf. pag. 50), dass auch hier, wie im zweiten Kapitel weiter beschrieben wird, ein Produkt $C_{10}H_{16}Cl_2$ durch Abspaltung von 1 Molecül HCl entstanden ist. Es müssen also in dem erhaltenen Produkt sehr viel chlorfreie, esterartige Beimischungen mit ähnlichen Siedepunkten enthalten sein, welche den Chlorgehalt herunterdrücken.

2. Verhalten des Spaltungsproduktes gegen salpetrige Säure.

Bei den Chlorbestimmungen nach Carius machte ich die Beobachtung, dass neben dem gebildeten Ag Cl sich ein krystallinischer, organischer Körper befand, welcher in Alkohol und Aether schwer löslich war.

Es lag die Annahme nahe, dass die zur Bestimmung angewandte Salpetersäure oder die sich entwickelnde salpetrige Säure auf das Dichlorid, so möge das vorliegende Spaltungsprodukt einstweilen benannt werden, eingewirkt haben könnte. Zur Klarstellung des Sachverhalts wurde ½ ccm Dichlorid mit 2 ccm. rauchender Salpetersäure ungefähr 4 Stunden auf 160° (dieselben Bedingungen wie bei vorhergehender Chlorbestimmung) im geschlossenen Rohr erhitzt.

Im Rohre befand sich nach beendigter Reaktion eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers, der in Eisessig und Alkohol sehr schwer löslich war. Wegen der geringen Menge konnte eine weitere Untersuchung desselben nicht vorgenommen werden.

Um zu konstatieren, ob durch Einwirkung von Salpetersäure vielleicht ein Nitrokörper entstanden sei, nitrierte ich das Produkt, indem ich zur gut gekühlten Lösung desselben in Eisessig einige Tropfen rauchende Salpetersäure hinzufügte. Doch es entstanden nur harzige Produkte. Dann stellte ich zum Studium der Einwirkung von salpetriger Säure folgende Versuche an:

In einem Kolben, welcher mit einem Rückflusskühler und dann senkrecht herabsteigendem Abflussrohr versehen war, wurde aus As_2O_3 und conc. HNO_3 salpetrige Säure entwickelt. Die Dämpfe wurden mit dem Dichlorid direkt in Berührung gebracht unter Kühlung der Gefässwände. Es zeigten sich zwar Kryställchen an den Stellen, an welchen die Dämpfe mit dem Dichlorid in Berührung kamen, doch wurden dieselben bei Zimmertemperatur wieder flüssig.

Ich leitete dann die salpetrige Säure in eine Lösung des Dichlorids in Eisessig. Doch entstanden hier wieder flüssige Produkte. Das gleiche Resultat erhielt ich als ich Aether als Lösungsmittel anwandte. Bessere Resultate erzielte ich schon, als ich so verfuhr, wie Wallach zur Darstellung des Terpinennitrosits[1]) angiebt, indem ich zu einer Lösung des Dichlorids in Eisessig unter Kühlung tropfenweise eine conc. wässerige Lösung von Natriumnitrit eintrug, bis eine Blaufärbung der Lösung eingetreten war. Nach längerem, starken Schütteln des Gefässes in einer Kältemischung schied sich ein pulverförmiger, fester Körper aus. Doch auch dieser wurde beim Absaugen wieder flüssig, während er in einer guten Kältemischung wieder fest wurde. Die Bildung eines Nitrosits ist hierdurch wohl bewiesen. Ebenso entstand in geringer Menge ein Nitrosat; doch war die Ausbeute so gering, dass ich auf eine Darstellung dieser beiden Produkte verzichtete, um so mehr, da es gelang ein Nitrosochlorid des Produktes darzustellen:

Ein ccm Dichlorid wurde mit dem gleichen Volumen

---

1) Ann. 241, pag. 315.

Amylnitrit und dem doppelten Volumen Eisessig vermischt und in einer Kältemischung gut gekühlt. Die Lösung nahm nach einiger Zeit eine schön grüne Färbung an. Dann wurde tropfenweise abgekühlte, rohe Salzsäure zu dieser Lösung hinzugefügt. Während dieser Operation wurde das Gefäss stark geschüttelt. Es wurde so lange Salzsäure hinzugefügt bis die anfangs schön grüne Farbe dauernd in eine schwachblaue umgeschlagen war.

Nach längerem Stehen in einer Kältemischung besonders, wenn man einige Tropfen Methylalkohol zur Lösung hinzugefügt, scheidet sich das gebildete Nitrosochlorid aus. Nach dem Absaugen und nach dem Abpressen auf Thontellern erhielt ich so ein glänzend weisses, krystallinisches Pulver, welches den Schmelzpunkt 113^0 zeigte. Dasselbe ist in Alkohol und Chloroform schwer löslich, ein Umstand, welcher die Umsetzung mit Basen sehr erschwerte. Es gelang in kleiner Menge eine Piperidinbase darzustellen. Dieselbe entsteht nach dem von Wallach angegeben Verfahren zur Darstellung der Nitrolaminbasen [1]).

Das erhaltene Piperidid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, lebhaft glänzenden Blättchen und zeigte nach dem mehrfachen Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 156^0. Diese nahe Uebereinstimmung des Schmelzpunktes mit dem des Hydrochlordipentennitrolpiperidid hätte darauf hindeuten können, dass dieses Produkt (cf. oben) vorliegen könnte. Die Chlorbestimmungen zeigen aber, dass ein Produkt mit zwei Chloratomen vorliegt:

1. 0,1177 gr. Subst. gaben 0,1080 gr. AgCl.
2. 0,1170 gr. Subst. gaben 0,1106 gr. AgCl.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{16}Cl_2NO.NC_5H_{10}$	I	II
Cl = 22,12 %.	22,69 %	23,36 %.

1) Ann. 245.

Aus dem erhaltenen Spaltungsprodukt liess sich auch ein Bromid darstellen, welches in glänzenden Blättchen krystallisiert und welches den Schmelzpunkt 127° zeigte.

Weiteres cf. pag. 37 und 38.

3. Zersetzung des Spaltungsproduktes bei der Destillation.

Bei der Rektifikation einer grösseren Menge des mit Natriumalkoholat erhaltenen Spaltungsproduktes hatte sich dasselbe anscheinend zersetzt, was an dem Auftreten von weissen Dämpfen und an der Trübung des Destillats zu erkennen war. Bei einer erneuten Destillation zeigte ein Teil des Produktes auch bedeutend niedrigeren Siedepunkt als vorher.

Die Chlorbestimmungen ergaben, dass beide Destillate noch grössere Mengen Chlor enthielten.

Da ich erwartete, durch erneute Behandlung mit Natriumalkoholat jetzt den erwarteten Kohlenwasserstoff zu erlangen, so wurde das gesammte Destillat nochmals mit Natriumalkoholat längere Zeit gekocht. Bei der Destillation des erhaltenen und nach obiger Angabe behandelten Produktes erhielt ich folgende Fraktionen:

	äussere	innere Temperatur
I.	bis 100°	60—75°
II.	105—115°	75—90°
III.	115—130°	bis 105°.

Aus den drei Fractionen erhielt ich Bromide, indem ich zu der Lösung des Produktes in der zehnfachen Menge Eisessig Brom tropfenweise hinzufügte, bis keine Entfärbung desselben mehr eintrat. Aus Eisessig und dann aus Essigäther umkrystallisiert erhielt ich dann schön krystallisierende Produkte, welche das Aussehen und den Schmelzpunkt (125°) des Dipententetrabromids zeigten.

Es ist nicht zu erklären, wie sich aus dem Trichlorid $C_{10}H_{17}Cl_3$ resp. aus seinen Spaltungsprodukten durch Zer-

setzung Dipenten bilden könnte. Da das Spaltungsprodukt schwer zu erlangen ist und zu einer genauen Untersuchung dieser Zersetzung eine grössere Menge Material erforderlich wäre, so habe ich diesen Vorgang nicht weiter verfolgt. Nach der vorhergehenden Angabe, dass das Spaltungsprodukt ein bei 127° schmelzendes Bromid liefert, welches in seinem Aeusseren dem Dipententetrabromid ähnlich sieht, ist es viel eher möglich, dass das als Dipententetrabromid angesehene Produkt zum grössten Teil vielleicht aus diesem Bromid bestanden hat.

Es war mir leider nicht möglich, diesen Teil der Arbeit noch weiter auszuführen. Eine Bestätigung der ausgesprochenen Vermutung oder eine Erklärung dafür, dass sich aus dem Spaltungsprodukt durch Zersetzung Dipenten bilden kann, lässt sich nur durch eine ausgedehnte Wiederholung der vorliegenden Versuche erbringen.

b. Einwirkung von Natriumacetat auf das Trichlorid.

Die vorstehend erwähnten eigentümlichen Zersetzungserscheinungen bei der Destillation des Spaltungsproduktes veranlassten mich, ein anderes Salzsäure entziehendes Mittel zu den Spaltungsversuchen anzuwenden.

Als solches ist bei den Halogenwasserstoffverbindungen der Terpene vielfach Natriumacetat angewandt worden. Besonders die additionell aufgenommenen Halogenwasserstoffmolecüle liessen sich leicht mit diesem Mittel wieder abspalten. Durch Anwendung dieses Mittels hoffte ich glatt zu einem Monochlorterpen zu gelangen.

Die angestellten Versuche zeigen, dass Natriumacetat anders wirken muss, als Natriumalkoholat, während man gewohnt ist, beiden Mitteln gleiche Wirkung zuzuschreiben. Es wird zwar durch beide Mittel im vorliegenden Falle nur ein Molecül HCl abgespalten, doch müssen die

entstehenden Produkte verschieden sein. Die aus beiden Produkten dargestellten Piperidinbasen und Bromide zeigen wesentlich verschiedene Schmelzpunkte. Auch die äussere Beschaffenheit dieser Produkte ist eine verschiedene.

Die Spaltungsprodukte selbst haben auch verschiedene Siedepunkte.

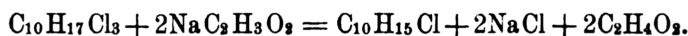
Dagegen ergeben die Chlorbestimmungen der beiden Piperidide dasselbe Resultat, dass in ihnen zwei Chloratome, also auch in den betreffenden Spaltungsprodukten, sich befinden. Anscheinend liegen also zwei isomere Spaltungsprodukte vor.

Wie die Chlorbestimmungen beider Spaltungsprodukte zeigen, sind in beiden noch Verunreinigungen enthalten, von denen sie durch Destillation nicht getrennt werden konnten, in dem mit Natriumacetat erhaltenen Spaltungsprodukt aber bedeutend weniger, als wie in dem vorher mit Natriumalkoholat erlangten.

1. Darstellung des Spaltungsproduktes $C_{10}H_{16}Cl_2$.

Die Versuche, welche ich zur Erlangung dieses Produktes anstellte, waren folgende:

Gemäss der Gleichung:



$$C_{10}H_{17}Cl_3 + 2NaC_2H_3O_2 = C_{10}H_{15}Cl + 2NaCl + 2C_2H_4O_2.$$

wurden 30 gr. Trichlorid mit $20^1/_2$ gr. geschmolzenen Natriumacetats in Eisessig gelöst und 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging neben einer kleineren Menge eines auf Wasser schwimmenden Oels als Hauptmenge ein schweres Oel und zum Schlusse etwas unverändertes Trichlorid über. Das schwere Oel wurde abgeschieden und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vacuum (9 mm) fraktioniert.

Ich erhielt folgende Fraktionen:

	äussere	innere Temperatur
I.	bis 100°	bis 55°
II.	100—110°	75— 95°
III.	125—130°	110—112°.

Die dritte Fraktion, welche glatt innerhalb zwei Grade destillierte, war die Hauptmenge. Es war schon auffallend, dass der Siedepunkt dieses Produktes um 10° niedriger war, als der des vorher erhaltenen Produkts. Auch die Chlorbestimmungen ergaben ein ganz anderes Resultat:

1. 0,2256 gr. Substanz gaben 0,2720 gr. Ag Cl.
2. 0,2592 gr. Substanz gaben 0,3167 gr. Ag Cl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Cl_2$	Gefunden I	Gefunden II
Cl = 34,30 %	29,52 %	29,90 %

Die erste Bestimmung wurde nach Carius, die zweite durch Glühen mit Kalk gemacht. Die Analysen zeigen, dass hier ein Produkt vorliegt, welches zwei Atome Chlor enthalten muss. Doch konnten die Analysen dieses nur einmal destillierten Produktes nichts beweisen. Den Beweis, dass $C_{10}H_{16}Cl_2$ vorlag, liefern die unten angegebenen Analysen fester Derivate dieses Körpers.

Wenn wirklich nur ein Molecül HCl abgeschieden werden konnte — es wurde dieses dadurch gezeigt, dass auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Natriumacetat dasselbe Produkt entstand —, so musste auch ein Molecül Natriumacetat zur Abspaltung hinreichen. Der Versuch bestätigte dieses.

Das bei der Einwirkung von 10 gr. Natriumacetat auf 30 gr. Trichlorid erhaltene Produkt zeigte bei der Destillation im Vacuum (10 mm) die Siedepunkte:

	aussen	innen
I.	bis 100°	55— 60°
II.	100—115°	80— 95°
III.	120—130°	109—110°.

Die dritte Fraktion war die Hauptmenge und siedete konstant. Ein Vergleich der Siedepunkte zeigt, dass sie wesentlich dieselben sind wie vorher. Dass wesentlich dasselbe Produkt vorlag, zeigt ausserdem eine Chlorbestimmung:

0,2177 gr. Substanz gaben 0,2408 gr. Ag Cl
= 27,49 % Cl.

Das gleiche Resultat hatte ich bei weiteren Spaltungsversuchen mit Natriumacetat. Immer erhielt ich neben geringen Mengen eines Vorlaufs als Hauptprodukt das bei 110° im Vacuum siedende Chlorid, dessen Chlorbestimmungen auf zwei Atome Chlor im Molecül deuteten.

Das so erhaltene Produkt war, wie die im nächsten Abschnitt angegebenen Analysen seiner Derivate zeigen, ein Dipentendichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. Dasselbe stellt ein schwach gelb gefärbtes, angenehm riechendes Oel dar, welches bei ca. — 15° zu einer krystallinischen, eisähnlichen Masse erstarrt, bei höherer Temperatur wieder flüssig wird.

Zur Konstatierung, ob das Produkt durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Trichlorid entstanden war, wurde versucht, durch Anlagerung von Salzsäure an dasselbe das Trichlorid zu regenerieren. Ein Kubikcentimeter des Dichlorids wurde mit einer gesättigten Lösung von gasförmiger Salzsäure in Eisessig übergossen und in einer Kältemischung stark geschüttelt. Neben dem erstarrten Eisessig war deutlich ein fester Körper bemerkbar. Zur Lösung des Eisessigs wurden einige Tropfen Aethylalkohol hinzugefügt. Nach starkem Schütteln schied sich dann ein fester Körper aus, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol das Aussehen und den Schmelzpunkt (87°) des Trichlorids zeigte. Die Ausbeute war eine sehr reichliche. Diese glatte und fast quantitative Zurückbildung des Trichlorids zeigte, dass das Spaltungsprodukt durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Trichlorid entstanden war.

Eine eigentümliche Zurückbildung des Trichlorids

aus dem Spaltungsprodukt erhielt ich auf folgendem Wege: Bei der Berührung des Dichlorids mit conc. Schwefelsäure und besonders beim Reiben der Mischung macht sich eine Salzsäureentwickelung bemerkbar. Zugleich scheidet sich in der Lösung reichlich ein fester, krystallinischer Körper aus.

Die Masse wurde in Eiswasser gegossen. Hierbei schied sich ein fester Körper aus, der durch harzige Produkte verunreinigt war. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren gelang es nicht, den gebildeten Körper gänzlich von den verunreinigenden Produkten zu befreien.

Doch zeigen die Chorbestimmungen, dass im wesentlichen Trichlorid in diesem Körper vorlag.

1. 0,1046 gr. Substanz gaben 0,1962 gr. Ag Cl.
2. 0,1553 gr. Substanz gaben 0,2302 gr. Ag Cl.

Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl_3$:	Gefunden I	Gefunden II
Cl = 43,74 %	46,39 %	44,82 %

Diese eigentümliche Bildung des Trichlorids ist wohl so zu erklären, dass sich unter Einwirkung der Schwefelsäure aus einem Teil des Spaltungsproduktes Salzsäure entwickelt, welche sich dann an das Dipentendichlorid unter Rückbildung des Trichlorids anlagert, wie vorher beschrieben (vergl. pag. 40).

2. Derivate des Spaltungsproduktes.

Von besonderem Interesse waren die festen Derivate des Spaltungsproduktes, da ihre Analysen zeigen, dass das Spaltungsprodukt die Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$ hat.

α. Dipentendichloridnitrosochlorid $C_{10}H_{16}Cl_2NOCl$.

Schmp. 111°.

Es war wahrscheinlich, dass das Spaltungsprodukt, welches durch Abspaltung von einem Molecül HCl entstanden

war, eine doppelte Bindung im Molecül besitzen musste, dass es also im Stande sein konnte, Nitrosylchlorid additionell aufzunehmen, ebenso wie z.B. Dipentenmonochlorhydrat ein Nitrosylchlorid zu bilden vermag.

Zur Darstellung des Nitrosylchlorids verfuhr ich folgendermassen:

Das Dipentendichlorid wurde mit dem gleichen Volumen Amylnitrit, dem doppelten Volumen Eisessig und etwas Methylalkohol gemischt[1]). Zu dieser in einer guten Kältemischung stark abgekühlten Mischung wurde langsam abgekühlte, rohe conc. Salzsäure in kleinen Tropfen hinzugegeben. Man setzt so lange Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben und eine dunkelgrüne Färbung annimmt, während die ursprüngliche Farbe der Mischung eine schön hellgrüne ist. Man muss sich hüten, zu viel Salzsäure hinzuzufügen, da schon ein kleiner Ueberschuss bewirken kann, dass sich nur ölige Produkte bilden. Nachdem die Lösung eine Zeitlang in der Kältemischung stark geschüttelt ist, beginnt die Ausscheidung eines weissen Pulvers, dessen Menge sich bei längerem Stehen in der Kältemischung noch vermehrt.

Bei der Darstellung grösserer Mengen habe ich in kleinen Portionen gearbeitet (höchstens 1 ccm) und die Salzsäure anfangs besonders langsam tropfenweise aus einer Kapillarpipette zufliessen lassen. Die Operation wurde in Cylindern mit starken Wänden (kurze Bombenröhren) vorgenommen, damit die Masse tüchtig geschüttelt werden konnte.

Nach dem Absaugen und dem Abpressen auf Thontellern erhielt ich ein glänzend weisses Krystallpulver. Aus den Laugen scheidet sich beim Stehen in einer Kältemischung (jede Erwärmung muss sorgfältig vermieden werden) noch weiter reines Produkt aus. Doch be-

1) Annalen Bd. 252.

trug die Ausbeute nur etwa 15—20 % der theoretischen Menge. Bei einer Verarbeitung einer grösseren Menge Material erhielt ich aus 12 gr. Dipentendichlorid ca. 4 gr. Nitrosochlorid.

Da die Ausbeute so gering war, so untersuchte ich die Laugen, nachdem sich nach längerem Stehen kein Nitrosylchlorid mehr ausschied, näher. Es konnte sich auch hier aus einem Teil des Materials ein sauerstoffhaltiger Körper gebildet haben, wie es bei der Darstellung des Pinennitrosochlorids beobachtet wurde[1]). Die Laugen wurden daher mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether, Essigäther, Amylacetat nach dem Trocknen abdestilliert und der Rückstand fraktioniert (im Vacuum). Bei derselben ergaben sich Schwierigkeiten, indem ein heftiges Schäumen der Flüskeit die Destillation verhinderte. Auch nachdem ich das Produkt nochmals mit Wasserdampf destilliert und wie oben behandelt hatte, war es unmöglich, dasselbe zu fraktionieren.

Wie sich später herausstellte, war der Rückstand unverändertes Dipentendichlorid, welches sich der Einwirkung des Nitrosylchlorids entzogen hatte. Dasselbe gab nämlich mit Salzsäure das Trichlorid zurück, mit Amylnitrit und Salzsäure das Nitrosochlorid und mit Brom ein Bromid, das nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 98° zeigte (siehe unten). Man muss daher aus den Laugen dieses unveränderte Produkt wiedergewinnen und nochmal auf Nitrosylchlorid verarbeiten, was gut gelingt.

Das dargestellte Nitrosylchlorid zeigte den Schmelzpunkt 111° und ist in heissem Alkohol ziemlich löslich, in kaltem fast unlöslich. Ein Umkrystallisieren ist wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht empfehlenswert.

Um einigen Anhalt über seine Zusammensetzung zu

---

1) **Ann. 253, pag. 251.**

erhalten, machte ich von dem rohen Produkte eine Chlorbestimmung:

0,1020 gr. Substanz gaben 0,1558 gr. Ag Cl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Cl_2 . NOCl$:	Gefunden
$Cl = 39,08\,\%$	$37,78\,\%$.

Die Nitrosylchloride der Terpene zeichnen sich durch leichte Umsetzungsfähigkeit mit Basen aus. Durch Ersetzung des Chloratoms durch das Radikal primärer oder secundärer Basen entstehen sog. Nitrolaminbasen [1]), welche meistens schön krystallisieren. Diese Nitrolaminbasen sind sehr gut geeignet zur Unterscheidung der verschiedenen Terpene. Durch das Studium desselben hat Wallach wertvolle Aufschlüsse über die Isomerieverhältnisse der Terpene erlangt [2]).

Mit dem mir zu Gebote stehenden Nitrosylchlorid versuchte ich gleichfalls, einige Nitrolaminbasen darzustellen:

1) Dipentendichloridnitrolanilid



$C_{10}H_{16}Cl_2NO . NHC_6H_5$.

Schmp. 141°.

Zur Darstellung dieses Anilids wurden 3 gr. Dipentendichloridnitrosochlorid mit 6 gr. Anilin und 12 gr. absolutem Alkohol auf freiem Feuer so lange gekocht, bis die bald eintretende Reaktion vollendet war und die Lösung ziemlich klar war. Dieselbe wurde von dem geringen Rückstand abfiltriert und zum Filtrat soviel Wasser zugesetzt, bis eine schwache Trübung entstand. Beim Reiben der Gefässwände fiel dann die Base in feinen, filzigen Nadeln aus. Zur völligen Abscheidung derselben wurde dann noch mehr Wasser hinzugefügt. Die Base

---

1) Ann. 245.

2) Ann. 252, pag. 120.

wurde dann abfiltriert und auf Thontellern abgepresst. Die Umsetzung ist quantitativ. Ich erhielt aus 3 gr. Nitrosochlorid ca. 4 gr. Rohanilid. Dasselbe ist durch gelbe Farbstoffe verunreinigt. Zur Reinigung wurde die Base nochmals aus ihrer alkoholischen Lösung mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und mit stark verdünntem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man dann ein in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisierendes Produkt, welches den Schmelzpunkt 140—141° zeigte. Diese Uebereinstimmung des Schmelzpunktes mit dem des von Wallach [1]) dargestellten Hydrochlordipentennitrolanilid war überraschend. Doch zeigen die Analysen, dass nicht dieses, sondern das Nitrolanilid des Spaltungsproduktes $C_{10}H_{16}Cl_2$ vorliegt.

Analysen.

1. 0,1413 gr. Substanz gaben 0,0910 gr. H_2O und 0,3026 gr. CO_2.
2. 0,1304 gr. Substanz gaben 0,0822 gr. H_2O und 0,2791 gr. CO_2.
3. 0,2030 gr. Substanz gaben 13,5 ccm N bei 767 mm und 7° C.
4. 0,1451 gr. Substanz gaben 0,1255 gr. AgCl.
5. 0,0887 gr. Substanz gaben 0,0760 gr. AgCl.

Uebersicht.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Cl_2NO.NHC_6H_5$	Gefunden				
	1	2	3	4	5
C = 58,36	58,40	58,36	—	—	—
H = 6,68	7,16	7,00	—	—	—
N = 8,51	—	—	8,14	—	—
Cl = 21,58	—	—	—	21,40	21,17

2) Dipentendichloridnitrolpiperidid


$C_{10}H_{16}Cl_2NO.N.C_5H_{10}$.

Schmp. 147°.

Auf dieselbe Weise wie vorher beschrieben wurde die Piperidinbase dargestellt. Dieselbe ist ebenfalls in Wasser unlöslich. Ich reinigte dieselbe durch mehrmaliges Ausfällen mit Wasser aus ihrer alkoholischen Lösung. Beim langsamen Krystallisieren aus Alkohol krystallisierte dieselbe in glänzenden, ziemlich grossen Tafeln. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 147°. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das Produkt unter starker Gasentwickelung. Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1317 gr. Substanz gaben 0,1320 gr. AgCl.

Berechnet für	Gefunden
 $C_{10}H_{16}Cl_2NO.NC_5H_{10}$	
Cl = 22,12 %	23,02 %.

Die Chlorbestimmung wurde nach Carius gemacht.

Es war auffallend, dass sich der Schmelzpunkt des vorliegenden Piperidids bedeutend von dem vorher erwähnten, gleich zusammengesetzten Piperidids unterscheidet. Auch das Aussehen ist ein verschiedenes.

Eine Erklärung dafür, wie sich die beiden Produkte in ihrer Konstitution unterscheiden, kann ich vorläufig noch nicht geben.

β. **Dipentendichloriddibromid $C_{10}H_{16}Cl_2Br_2$.**

Schmp. 98°.

Das Spaltungsprodukt $C_{10}H_{16}Cl_2$ nimmt mit Leichtigkeit 2 Atome Brom auf unter Bildung eines schön krystallisierenden Bromids. Dasselbe wurde in folgender Weise dargestellt:

Zu der Lösung des Dipentendichlorids in der zehnfachen Menge Eisessig wurde tropfenweise Brom hinzu-

gefügt, wobei das Gefäss in Eiswasser gekühlt wurde. Das Brom wird sofort entfärbt. Man fügt noch so lange Brom hinzu, bis eine deutliche Färbung eintritt. Lässt man das Gefäss noch eine Zeitlang in der Kälte stehen, so verschwindet manchmal die Färbung wieder. Man setzt dann einige Tropfen Brom noch hinzu, bis die Färbung dauernd bleibt. Es fällt dann gleich oder beim Ausgiessen in eine Krystallisierschale das in Eisessig sehr schwer lösliche Bromid aus. Dasselbe ist schon ziemlich rein und stellt ein weisses, körniges Pulver dar. Nach dem Absaugen und dem Abpressen auf Thontellern wird dasselbe aus warmem Essigäther umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhält man das Bromid in schön ausgebildeten, flachen, klaren Prismen, welche dem Dipententetrabromid sehr ähnlich sehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°.

Eine Chlor-Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2132 gr. Substanz gaben 0,3885 gr. Ag Cl + Ag Br.

0,3676 gr. dieses Gemisches wurden im trockenen Chlorstrom bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Es ergab sich ein Gewichtsverlust von 0,0490 gr.

Daraus berechnet man, dass in den angewandten 0,3676 gr. Ag Cl + Ag Br sich 0,2069 gr. Ag Br befinden.

Daraus findet man, dass

0,2132 gr. Substanz 0,093033 gr. Brom und 0,042006 gr. Chlor enthalten:

Berechnet für $C_{10}H_{16}Cl_2Br_2$	Gefunden
Cl = 19,35 %	19,70 %
Br = 43,60 %	43,52 %.

Lebenslauf.

Ich, Albert Hesse, Verfasser vorliegender Arbeit, wurde am 19. Juni 1866 zu Iserlohn i/Westf. geboren. Nach der Vorbildung in der Elementarschule besuchte ich von Ostern 1878 an das Realgymnasium meiner Vaterstadt, woselbst ich Ostern 1886 das Zeugnis der Reife erlangte.

Behufs Studium der Mathematik und Naturwissenschaften bezog ich dann die Academie zu Münster bis Ostern 1888. Nachdem ich mich speciell dem Studium der Chemie gewidmet hatte, war ich zwei Semester an der Universität zu Berlin immatriculiert.

Von Ostern 1889 bis jetzt studierte ich an der Universität Göttingen, woselbst ich am 1. Mai 1891 das Rigorosum bestand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktica der Herren Professoren und Docenten:

in Münster: Bachmann, Hagemann, Hittorf, Hosius, Landois, Mügge, Salkowsky, Sdralek, Sturm, Wüllner;

in Berlin: v. Betzold, Biedermann, Du Bois-Reymond, Gabriel, v. Hofmann, Rammelsberg, Tiemann, Will;

in Göttingen: Koch, Liebisch, V. Meyer, Nernst, Riecke, Tollens, Wallach.

Allen seinen Lehrern sagt Verfasser seinen besten Dank.
